

# 금강 수계 퇴적물 중 PCDD/Fs 및 Co-PCBs의 농도 분포와 발생원 해석 Distribution and Source Identification of PCDD/Fs and Co-PCBs in Sediments from the Geum River

박종은 · 김종국 · 안성윤<sup>†</sup>  
Jong-Eun Park · Jong-Guk Kim · Sung-Yun Ahn<sup>†</sup>

전북대학교 환경공학과  
Dept. of Environmental Engineering, Chonbuk National University

(2011년 12월 9일 접수, 2011년 12월 30일 채택)

**Abstract :** To investigate concentration and sources of PCDD/Fs and Co-PCBs in sediments, total 52 sediment samples were measured at 17 sites in Geum River. As a result of analysis, total concentrations of PCDD/Fs and Co-PCBs were ranged from not detected (N.D.)~193.47 pg/g-d.w. (mean value: 84.52 pg/g-d.w) and 0.34~359.19 pg/g-d.w (mean value: 114.65 pg/g-d.w) respectively. Also, toxic equivalent (TEQ) concentration of PCDD/Fs and Co-PCBs were ranged from N.D.~5.12 (mean value: 0.88) pg I-TEQ/g-d.w and N.D.~0.58 (mean value: 0.09) WHO<sub>2005</sub>-TEQ pg/g-d.w. respectively. The upstream indicate the highest concentration and as it goes to the downstream, it has tendency to decrease. Higher chlorinated compounds were dominant in most of site which detected PCDD/Fs. Occurrence of Co-PCBs isomer patterns appear similar to each sampling site was found. The isomer patterns showed similar between sediment and PCB products. The principal component analysis also showed that the samples contained the characteristics of PCBs products.

**Key Words :** PCDD/Fs, PCBs, Sediment, Source Identification, PCA

**요약 :** 본 연구에서는 금강 수계 퇴적물 중 PCDD/Fs 및 Co-PCBs의 농도 분포를 파악하고 발생원을 추정하기 위해 17개 지점에서 총 52개의 샘플을 채취하여 분석하였다. 금강 수계 퇴적물 표층에서 검출된 PCDD/Fs 및 Co-PCBs의 농도 수준은 각각 불검출~193.47(평균 84.52) pg/g-d.w.와 0.34~359.19(평균 114.65) pg/g-d.w.를 나타내었으며, TEQ 값은 각각 불검출~5.12(평균 0.88) pg I-TEQ/g-d.w.와 불검출~0.58(평균 0.09) WHO<sub>2005</sub>-TEQ pg/g-d.w.을 나타내었다. 유역별로는 하수종말처리장, 분뇨처리장, 매립장 등이 위치한 상류 지역에서 가장 높은 농도를 보였으며, 하천 하류 방향으로 갈수록 감소하는 경향을 보였다. 다이옥신이 검출된 지점에서는 고염소 화합물이 특징적으로 높은 패턴을 나타내었으며, Co-PCBs는 모든 퇴적물 시료의 이성체 패턴이 PCBs 제품의 패턴과 유사한 경향을 보였다. Co-PCBs의 발생원 해석을 위해 통계 분석을 수행한 결과 상업적 PCBs 제품에 의한 영향이 큰 것으로 나타났다.

**주제어 :** PCDD/Fs, Co-PCBs, 퇴적물, 발생원 해석, 주성분분석

## 1. 서론

다이옥신(PCDDs: Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin, PCDFs: Polychlorinated dibenzo furans, 이하 PCDD/Fs로 표기)과 Polychlorinated biphenyls (PCBs)는 잔류성유기오염물질(POPs: Persistent organic pollutants)로서 독성, 생물 농축성, 잔류성 및 장거리 이동성의 특성을 가지고 있다.<sup>1)</sup>

PCDD/Fs를 환경 중으로 배출하는 발생원은 화합물의 제조, 펄프 및 종이제조, 도시 및 의료폐기물 소각, 야금공정과 석탄연소 등으로 보고되고 있으며 일반적인 환경오염 물질들과는 다르게 비의도적으로 생성 및 배출된다.<sup>2)</sup>

한편 PCBs의 경우 열에 안정하고 열용량이 크며 화학적으로 불활성이고, 전기 절연성이 좋은 공업적 특성으로 인해 다양한 제품으로 생산되었으나 발암성, 최중양성, 변이원성, 생식독성 등의 독성이 알려진 이후 선진국을 중심으로 1970년대부터 생산 및 사용을 금지·규제하였고 바젤협약, 스톡홀름 협약 등에서 PCBs에 의한 환경오염과 관리문제를 국제

적인 현안으로 다루고 있다.<sup>3)</sup> 미국 EPA에서는 이를 발암물질로 분류하였고<sup>4,5)</sup> 세계보건기구(WHO)는 PCBs 중 물리·화학적으로나 독성학적으로 2,3,7,8-TCDD (2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin)와 유사한 성질을 나타내고 있는 Co-planar PCBs 12종에 대하여 독성등가계수를 설정하여<sup>6)</sup> 다이옥신과 동등하게 취급하고 있다.

PCDD/Fs 및 PCBs와 같은 POPs는 물리화학적 특성으로 인해 수계에서 부유입자에 흡착하거나 퇴적물에 축적되는 경향이 있어, 퇴적물 분석을 통해 환경 중 오염 농도 실태와 배출원에 대한 정보 등을 파악할 수 있다. 따라서 퇴적물 중 이들 물질에 대한 실태조사와 발생원 해석은 오염원 관리 는 물론 인체 및 생태 위해성 관리 차원에서도 매우 중요하다.<sup>7,8)</sup>

한편, 금강은 길이 395.9 km, 유역면적 9,810 km<sup>2</sup>이며 우리나라 대표 수계 중 하나로 주변에 산업단지와 매립시설 등 총 170여개의 환경기초 시설이 존재하고 있어 퇴적물의 농도 수준 및 오염원을 조사하는 것은 중요한 의미를 갖는다.<sup>9)</sup>

<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: biomanasy@daum.net Tel: 063-270-2448 Fax: 063-270-2449

따라서 본 연구에서는 우리나라 대표수계 중 하나인 금강 수계를 대상으로 퇴적물 중 PCDD/Fs 및 Co-PCBs의 잔류 실태를 조사하고 이들 물질에 대한 발생원을 해석하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1. 시료 채취 지점 선정 및 채취방법

본 연구에서는 금강 수계 전체를 대상으로 퇴적물 중 PCDD/Fs 및 Co-PCBs 오염 분포와 발생원을 해석하기 위하여 하천 본류, 지류와 합류 지점 및 주변에 오염원이 존재할 가능성이 있는 지점 등을 시료채취 지점으로 선정하였다.

금강 본류에서 갑천까지를 상류로 구분하였으며, 미호천이 합류되는 지점까지를 중류, 하류지점과 논산천을 하류로 분류하고 상류4개 지점(S1~S4), 중류 8개 지점(S5~S12), 하류 5개 지점(S13~S17)에서 총 52개 시료를 채취하였다.

시료채취 지점을 Fig. 1에 나타내었다. 퇴적물시료는 각 채취지점에서 그랩형 시료채취기를 이용하여 표층을 채취한 후 1,000 mL 용량의 입구가 넓은 갈색 유리병에 담아 분석 전까지 저온(-4℃)에서 보관하였다.

### 2.2. 분석방법

PCDD/Fs 및 Co-PCBs의 분석은 내분비계 장애물질 측정 분석방법에 근거하여 수행하였다.<sup>10)</sup>

채취된 시료는 동결건조한 후 2 mm 체를 이용하여 험잡물 등을 제거한 후 10 g을 취하여 추출용 시료로 사용하였다. 톨루엔을 이용하여 속실텍 장치로 16시간 이상 순환하도록 하여 추출하였고 추출 전 정제용 내부표준물질로 <sup>13</sup>C-Labelled STD 다이옥신 15종, <sup>13</sup>C-Labelled STD PCB 5종을 주입하였다.

추출된 시료 전량을 n-헥산으로 용매전환을 완전히 한 후 황산처리를 실시하였으며, 헥산 세정수로 세정한 다음 탈수 후 감압농축기로 농축하여 다층실리카겔 컬럼(아래서부터 중성-염기성-중성-산성-중성-질산은 실리카겔 순으로 충전), 동(copper) 컬럼, 알루미나 컬럼 순으로 정제 작업을 수행하였다.<sup>11)</sup>

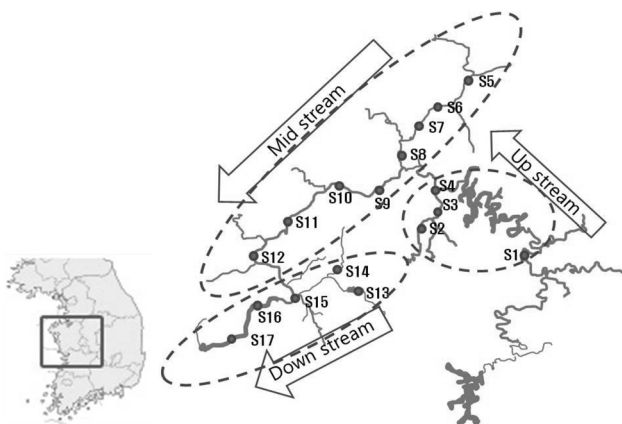


Fig. 1. Sampling locations of sediments taken from Geum river.

기기분석은 HRGC/HRMS (HP6890N-Thermo Finnigan MAT 95XP)에 의한 선택이온검출법(SIM)으로 검출하고 내부표준법으로 정량하였으며 PCDD/Fs와 Co-PCBs의 정제용 표준물질의 회수율은 각각 84~87%와 86~89% 범위를 나타내었다.

### 2.3. 발생원 해석 방법

본 연구에서 검출된 PCDD/Fs 및 Co-PCBs 이성체 유형의 특성을 파악하기 위하여 통계 프로그램(SPSS V 12)을 사용하여 주성분분석(PCA; Principal Component Analysis)을 실시하였다.

통계적 기법을 사용하여 연역적으로 발생원을 해석하기 위해서는 대상 시료와 예상되는 발생원의 충분한 정보가 필요하다. 본 연구에서는 PCDD/Fs의 경우 검출된 이성체 수가 너무 적어 통계적 방법을 사용할 수 없었고 상대적으로 많은 이성체가 검출된 Co-PCB를 대상으로 발생원 해석을 수행하였다.

주성분분석에는 이성체 패턴 비교에 이용되었던 예상 발생원(소각로 배출가스, PCBs 제품-Aroclor 및 Kanechlor, 절연유)과 퇴적물 시료 중 Co-PCB 이성체 데이터<sup>12,13)</sup>를 입력 변수로 사용하였다. 총 52개의 분석결과 중 12개의 Co-PCB 이성체 중 6개 이상 불검출된 자료는 입력변수에서 제외하였다. 따라서 주성분분석의 입력변수는 총 39개의 퇴적물 자료를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 퇴적물 중 농도 분포

본 연구에서 금강 본류 및 지천에서 채취된 퇴적물 시료(n = 52)를 대상으로 PCDD/Fs 17종과 Co-PCBs 12종을 분석하였으며 농도 결과는 Table 1에 나타내었다.

하천 표층 17개 조사지점 모두에서 PCDD/Fs가 검출되었다. 상류의 경우 분석한 17개 이성체 총 농도 기준으로 87.69~193.47(평균 149.56) pg/g-d.w. 범위에서 검출되었다. 중류에서는 불검출~101.26(평균 58.51) pg/g-d.w. 검출되었으며, 하류에서는 28.40~142.23(평균 74.09) pg/g-d.w. 검출되었다. 검출농도는 금강 중류 및 하류에 비해 금강 상류의 다이옥신 평균 농도가 약 2~3배 이상 높은 농도를 나타내었다. 농도가 높은 지점은 S1(적하리)과 S3(갑천교) 지점으로 하수종말처리장, 분뇨처리장, 매립장 등의 환경기초시설이 존재하고 있으며, S3 지점인 갑천은 도심지를 지나고 있어 다른 지점에 비해 오염수준이 다소 높게 나타난 것으로 판단된다. 다이옥신은 하수처리장 슬러지와 매립지 침출수 등에서도 검출된 사례가 있으며<sup>14,15)</sup>, 도심의 자동차 배기가스나 기타 대기오염물질 배출시설 등에서도 배출될 수 있어 영향을 받은 것으로 판단된다.

Table 1. Sample concentrations and sampling information

| No. | Point | PCDD/Fs (pg/g-d.w.) | PCDD/Fs pg I-TEQ/g-d.w | Co-PCBs (pg/g-d.w.) | Co-PCB WHO <sub>2005</sub> -TEQ (pg/g-d.w.) | GPS data                    | Site                        |
|-----|-------|---------------------|------------------------|---------------------|---|-----------------------------|-----------------------------|
| 1   | S-1   | 193.47              | 4,7544                 | 59,100              | 0,582                                       | 36° 22' 27"<br>127° 38' 14" | Jeokha-ri                   |
| 2   | S-2   | 134.94              | 0,5748                 | 77,332              | 0,003                                       | 36° 21' 21"<br>127° 21' 39" | Gapcheon Bridge             |
| 3   | S-3   | 182.12              | 5,1192                 | 359,187             | 0,016                                       | 36° 24' 07"<br>127° 24' 59" | Gapcheon Bridge             |
| 4   | S-4   | 87.69               | 0,4147                 | 188,895             | 0,008                                       | 36° 26' 03"<br>127° 23' 42" | Singu Bridge downstream     |
| 5   | S-5   | N.D.                | N.D.                   | N.D.                | N.D.  | 36° 45' 34"<br>127° 30' 16" | Miho Stream                 |
| 6   | S-6   | 98.35               | 0,4848                 | 199,652             | 0,008                                       | 36° 40' 35"<br>127° 24' 24" | Namcheon Bridge             |
| 7   | S-7   | 22.77               | 0,0389                 | 55,887              | 0,002                                       | 36° 47' 00"<br>127° 21' 00" | Mihocheon Bridge            |
| 8   | S-8   | 101.26              | 0,8996                 | 113,343             | 0,178                                       | 36° 30' 43"<br>127° 19' 35" | Mihocheon Bridge downstream |
| 9   | S-9   | 69.82               | 0,2626                 | 233,207             | 0,380                                       | 36° 28' 47"<br>127° 16' 41" | Geumnam Bridge downstream   |
| 10  | S-10  | 90.50               | 0,2101                 | 137,913             | 0,006                                       | 36° 27' 41"<br>127° 05' 59" | Baekje Bridge               |
| 11  | S-11  | 7.34                | 0,0073                 | 39,334              | 0,002                                       | 36° 22' 14"<br>126° 59' 34" | Wangjin Bridge              |
| 12  | S-12  | 78.02               | 0,3935                 | 111,238             | 0,158                                       | 36° 16' 14"<br>126° 53' 37" | Baekje Bridge downstream    |
| 13  | S-13  | 102.14              | 0,8349                 | 48,161              | 0,002                                       | 36° 11' 00"<br>127° 11' 48" | Nonsan Bridge               |
| 14  | S-14  | 60.71               | 0,1085                 | 32,259              | 0,001                                       | 36° 12' 54"<br>127° 04' 56" | Nonsancheon downstream      |
| 15  | S-15  | 142.23              | 0,6782                 | 119,214             | 0,005                                       | 36° 09' 05"<br>127° 00' 28" | Huangshan Bridge            |
| 16  | S-16  | 36.98               | 0,0759                 | 114,482             | 0,224                                       | 36° 06' 14"<br>126° 52' 50" | Ungpo Bridge                |
| 17  | S-17  | 28.40               | 0,0284                 | 59,504              | 0,003                                       | 36° 02' 29"<br>126° 59' 08" | Geamgang Estuary            |

TEQ 환산농도를 통한 수계별 오염도를 살펴보면 금강 상류에서 0.415~5.119 pg I-TEQ/g-d.w(평균 2.716 I-TEQ pg I-TEQ/g-d.w)로 검출되었으며, 중류와 하류에서는 각각 불검출~0.900 pg I-TEQ/g-d.w(평균 0.287 pg I-TEQ/g-d.w)와 0.028~0.835 pg I-TEQ/g-d.w(평균 0.345 pg I-TEQ/g-d.w)로 상류에서 다른 지점에 비하여 약 4~5배로 높게 검출되었다.

수계별로 검출농도에는 큰 차이를 보이지 않으나 독성등가 환산계수(I-TEF)가 상대적으로 큰 2,3,4,7,8-PeCDF 이성체가 상류의 S1과 S3 지점에서 높게 검출되어 TEQ 환산농도에서의 큰 차이를 가져온 것으로 나타났다.

Co-PCBs는 S5 지점을 제외한 모든 시료채취 지점에서 검출되었다. 금강 상류에서의 Co-PCBs의 농도는 59.10~359.19(평균 171.13) pg/g-d.w., 중류 및 하류에서는 각각 0.34~233.21(평균 111.36) pg/g-d.w.과 32.26~119.21(평균 74.72) pg/g-d.w.의 범위로 검출되었다.

Co-PCBs의 농도는 S3 지점에서 359.19 pg/g-d.w.로 가장

높게 나타났다. S3은 PCDD/Fs도 높은 수준을 나타낸 지점으로, 인근에는 폐수종말처리시설, 위생 처리장, 농어촌폐기물 종합처리장 등 환경기초 시설이 위치하고 있다. Choi et al. 및 Kannan et al. 등은 이러한 시설들을 PCBs의 주요 배출원으로 제시한 바 있다.<sup>16,17)</sup> S3 지점에서 검출된 Co-PCBs의 주요 이성체는 PCBs 제품의 주요 성분인 PCB 77, PCB 118로 제품의 형태로 사용된 PCBs가 각종 환경시설을 통해 환경 중으로 배출된 것으로 판단된다. WHO<sub>2005</sub>-TEF를 적용한 하천 표층 퇴적물 중 TEQ 농도 분포는 금강 상류가 0.003~0.58(평균 0.15) pg-TEQ/g-d.w.로 중류 0.002~0.38(평균 0.09) pg-TEQ/g-d.w.와 하류 0.001~0.22(평균 0.05) pg-TEQ/g-d.w.에 비해 약 2~3배 높게 나타났으며 상류에서 하류 쪽으로 갈수록 평균 농도는 감소하는 경향을 나타내었다.

본 연구에서 검출된 PCDD/Fs와 Co-PCBs의 농도수준을 기존 외국 조사와 비교하여 Table 2에 나타내었다.

**Table 2.** Comparison of PCDD/Fs and Co-PCBs concentrations (pg-TEQ/g-d.w) in the surface sediments with other studies

| location   | PCDD/Fs range (mean)   | Co-PCBs range (mean)   |
|--|--|--|
| Geum river   | 0.0~8,947 (0.813) <sup>a</sup><br>0.0~9,125 (0.867) <sup>b</sup> | 0.0~0,648 (0.102) <sup>a</sup><br>0.0~0,702 (0.095) <sup>c</sup> |
| Dongjiang River, China <sup>18)</sup>                | 2.1~9.8 (4.5) <sup>a</sup><br>3.5~12.2 (7.1) <sup>b</sup>        | 0.042~0.45 (0.19) <sup>a</sup>                                   |
| Haihe River, China <sup>19)</sup>                    | 1.4~19 (8.3) <sup>a</sup><br>1.3~26 (8.6) <sup>b</sup>           | 0.07~0.53 (0.27) <sup>a</sup>                                    |
| Yangtze River estuary, China <sup>20)</sup>          | 0.29~0.78 (0.54) <sup>b</sup>                                    |  |
| Pearl River Delta, China <sup>21)</sup>              | 0.6~17.5 (6.4) <sup>b</sup>                                      |  |
| River Nile in the Cairo region, Egypt <sup>22)</sup> | 1.8~35.4 (9.1) <sup>a</sup><br>1.8~35.4 (8.6) <sup>b</sup>       | 0.08~1.3 (0.34) <sup>a</sup>                                     |
| Rivers in Akita, Japan <sup>23)</sup>                | 0.022~5.3 (0.81) <sup>b</sup>                                    |  |
| Southern Mississippi, USA, <sup>24)</sup>            | 0.41~33.3 (10.5) <sup>b</sup>                                    |  |

<sup>a</sup> WHO<sub>98</sub>-TEQ  
<sup>b</sup> I-TEQ  
<sup>c</sup> WHO<sub>2005</sub>-TEQ

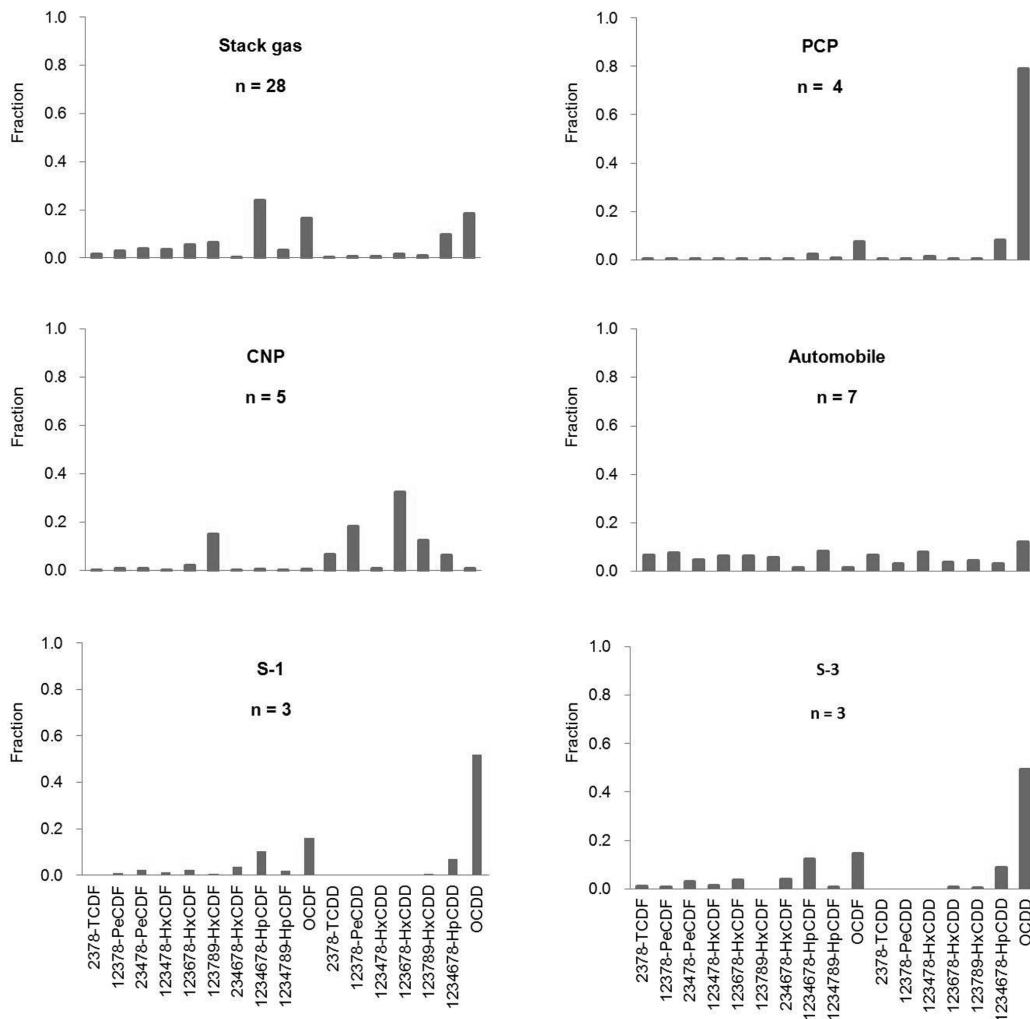
PCDD/Fs의 경우 중국의 Dongjiang 강의 농도 및 일본의 Akita 지역의 강의 농도와 비슷한 수준을 나타내었다. Co-PCBs의 경우는 중국의 Dongjiang 강과 Haihe 강보다 다소 높았다. 그러나 전체적으로 금강수계의 PCDD/Fs와 Co-PCBs 농도는 외국의 경우와 비교하여 다소 낮은 것으로 판단된다.

### 3.2. 발생원 해석

#### 3.2.1. PCDD/Fs의 발생원 추정

다이옥신과 같이 환경 중에서 안정한 물질이면서 많은 이성체를 가지고 있는 화합물의 경우 이성체 패턴 비교를 통한 발생원 해석이 사용되어져 왔다. 발생원 해석을 위한 패턴 비교 자료로 다이옥신의 일반적인 발생원인 대형 쓰레기 소각로 배출가스, 가솔린 자동차 배출가스와 농약류인 PCP, CNP의 이성체 패턴을 이용하였다.

다이옥신이 배출되는 소각로 배출가스의 경우는 저염소 PCDFs의 분포 비율이 높으며, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, OCDF 및 OCDD의 비율이 높은 것으로 알려져 있다. 농약류의 경우에는 특정 이성체(Pentachlorophenol의 경우 OCDD, 2,4,6-trichlorophenyl 4-nitrophenyl의 경우 1,2,3,6,7,8-HxCDF 등)가



**Fig. 2.** Congeners distributions of PCDD/Fs in the surface sediments with PCDD/Fs sources.<sup>25)</sup>

높은 비율을 나타내는 특징을 가지고 있는 것으로 보고되고 있다.<sup>3)</sup>

따라서 소각 등 연소 공정과 농약류 중 다이옥신 이성체 패턴은 서로 다른 특징을 가지고 있기 때문에 환경매질과 다양한 발생원 중 다이옥신 이성체의 유형을 비교하여 환경매질 중 다이옥신의 발생원을 해석할 수 있다.

본 연구에서는 분석된 시료 중에서 S1 (n=3)과 S3 (n=3) 지점만 다이옥신 이성체 패턴을 비교할 수 있었고, 나머지 지점에서는 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, OCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 및 OCDF와 같은 고염소 화합물 이외의 이성체는 불검출 되어 패턴 비교가 불가능하였다.

S1과 S3의 이성체 패턴과 다이옥신 오염원의 패턴을 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. 소각로 배출가스의 경우 저염소 PCDFs의 비율이 다른 농약료에 비해 높으며, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, OCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD 및 OCDD의 비율이 상대적으로 다른 이성체에 비해 높은 형태를 나타내고 있는 반면<sup>26)</sup>, 가솔린 자동차 배출가스<sup>27)</sup>의 경우 PCDFs 및 PCDDs 이성체에서 고른 분포를 나타내고 있다. 농약류 중 PCP<sup>28)</sup>는 고염소 PCDDs, 특히 OCDD에서 높은 비율을 차지하고 있었으며, CNP<sup>28)</sup>는 1,2,3,6,7,8-HxCDD, 1,2,3,7,8-PeCDD 및 2,3,4,6,7,8-HxCDF에서 높은 비율을 차지하는 특징을 보였다. 본 연구에서 고농도로 검출된 시료(S1, S3)의 이성체 유형을 살펴보면, OCDD가 가장 높게 검출되었으며, 그 다음으로

OCDF가 높았고, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF도 다른 이성체에 비해 높은 비율을 차지하고 있어, 위에서 언급한 각 예상 발생원의 특징과 비교할 때 농약류인 PCP와 소각로 배출가스의 영향을 동시에 받고 있음을 추정할 수 있었다.

### 3.2.2. Co-PCBs의 발생원 해석

#### 3.2.2.1. 이성체 패턴 비교를 통한 오염원 추정

Co-PCBs는 다이옥신과 유사한 구조를 가지고 있으며, 과거에 제품으로 사용되었던 Aroclor(또는 Kanechlor) 및 소각과 같은 연소공정이 주요 발생원으로 알려져 있다.

퇴적물 중 Co-PCBs의 이성체 조성은 Fig. 3에 나타난 바와 같이 하천 표층 17지점에서 모두 유사한 패턴을 나타내며, Co-PCBs의 오염원이 유사함을 간접적으로 보여주었다. 특히 PCB 105, 118이 가장 많은 부분을 차지하고 있었고, 그 다음으로는 PCB 77, 156 두개 이성체의 비율이 높았다.

PCBs의 상업 제품 중 하나인 Aroclor 혼합물 중 존재하는 Co-PCBs 중에서 대부분을 차지하는 이성체는 PCB 118로 Co-PCBs의 약 60%를 차지하며 PCB 105, 123, 156이 그 다음으로 많은 부분을 차지하는 것으로 보고된 바 있다.<sup>8)</sup> 또한 일본의 Suwa 강을 대상으로 한 연구논문에서도 이 지역에서 검출된 주요 이성체가 PCB 77, 105, 118이며 이들 이성체는 PCB제품의 주요 성분이므로 Co-PCB의 주요 배출원은

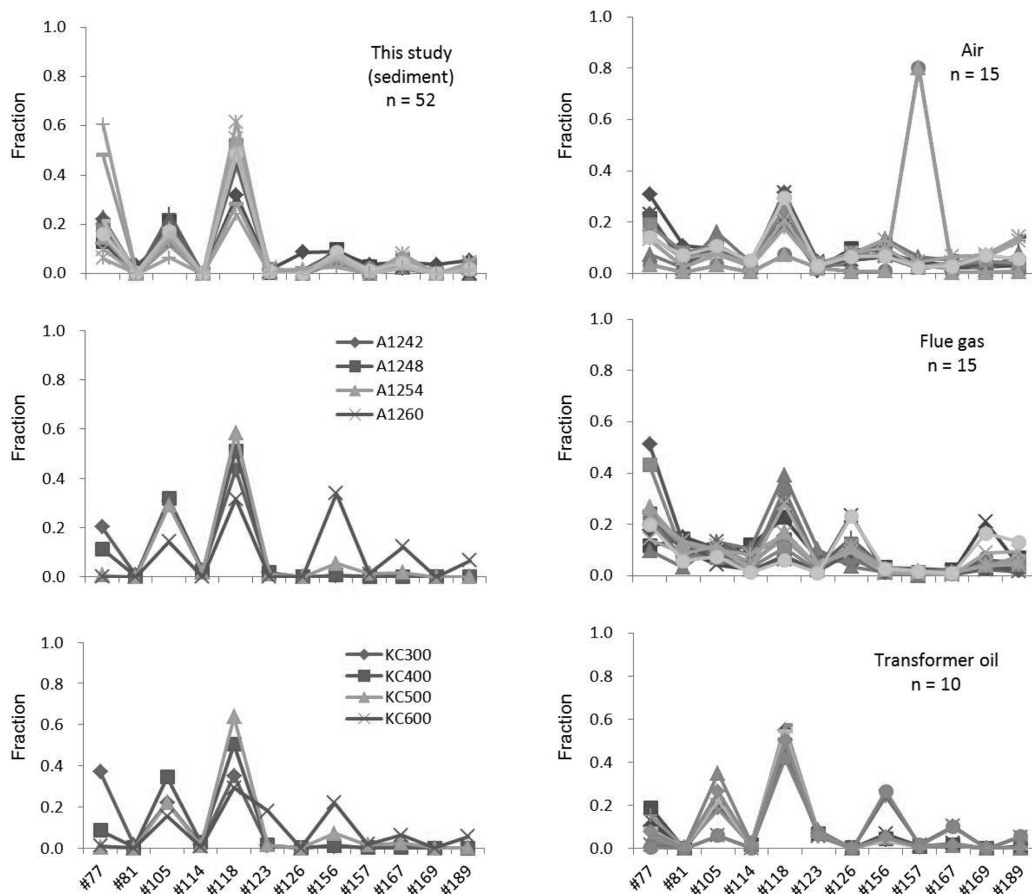


Fig. 3. Congeners distributions of Co-PCB in the surface sediments with PCBs sources.

PCB 상업제품일 것임을 시사하였다.<sup>29)</sup>

소각로 배출가스의 경우 박 등<sup>30)</sup>이 분석한 도시폐기물 소각시설 및 산업폐기물 소각시설에서의 총 15지점 분석결과를 인용하였다. 소각로 배출가스 중 Co-PCBs의 특징적인 이성체는 PCB 126과 169로 이 두 이성체는 PCBs 제품(Aroclor 또는 Kanechlor)에는 거의 함유되어 있지 않기 때문에 환경매질 중 이들 이성체의 분포를 통해 간접적으로 소각로 배출가스의 영향을 파악할 수 있다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이 한개 지점(S1)에서만 이러한 패턴을 보이고 있으나 이 지점을 제외한 대부분의 지점에서는 소각의 영향을 확인할 수 없었다.

따라서 본 연구지역인 금강의 하천 퇴적물 역시 PCB의 상업 제품의 영향을 주로 받았을 것으로 판단되며 소각로 배출가스에 의한 영향은 미비한 것으로 판단된다.

### 3.2.2.2. 통계적 기법을 통한 오염원 추정

발생원 해석을 위한 주성분분석에서 결과 고유치가 1 이상인 것만을 추출하였으며, 상관행렬 분석과 무회전 방법을 이용하여 얻어진 첫 번째와 두 번째 주성분에 대한 결과(factor loading plot와 factor score plot)를 Fig. 4, 5에 각각 나타내었다.

주성분분석 결과, 소각로 배출가스는 주성분 1과 강한 상관성을 나타내며 하나의 그룹을 형성하였다. 퇴적물 시료는 주성분 1과는 음의 상관성을 가지고 주성분 2에 의해 양과 음의 상관성을 가지며 하나의 그룹을 형성하는 것으로 나타났다.

Fig. 4에 나타낸 바와 같이 주성분 1은 PCB 81, 126, 169 등 소각로 배출가스에서 특징적인 이성체와 상관성이 높아 소각로 배출가스로 해석할 수 있다. 주성분 2의 경우 양의 방향은 PCB 156, 167, 189와 강한 상관성을 나타내었으며, 음의 방향은 PCB 105와 상관성이 높게 나타났다. PCB 156 및 167은 제품으로 사용된 Aroclor(또는 Kanechlor)에서 높은 비율을 나타내는 특정 이성체로 주성분 1의 음의 방향과 주성분 2의 양의 방향에 분포하고 있으며, PCB 105와 118은 앞에서 나타낸 바와 같이 대기나 소각로 배출가스에서는 낮은 비율을 나타내고 있으나 PCBs 제품, 절연유 등에서는 비교적 높은 비율을 나타내는 이성체로 주성분 1의 음의 방향과 주성분 2의 양의 방향과 음의 방향에 분포하고 있다. Fig. 5와 같이 본 연구의 퇴적물시료는 대부분 주성분 1의 음의 상관성과 주성분 2의 양과 음의 방향으로 상관성을 나타내어 위의 Aroclor와 Kanechlor 및 절연유와 함께 하나의 그룹을 형성하였다. 주성분 1의 양의 방향으로 상관성을 보인 일부 지점의 경우 대기의 영향을 받은 것으로 보이나 직접적인 소각 등의 연소과정에 의한 영향은 받지 않은 것으로 판단된다.

이상과 같이 Co-PCBs 이성체 패턴 비교 및 통계적 처리 방법을 이용한 결과, 금강 수계 퇴적물은 소각 등의 연소과정보다는 과거에 제조 사용되었던 PCBs 제품에 의한 영향이 큰 것으로 판단된다.

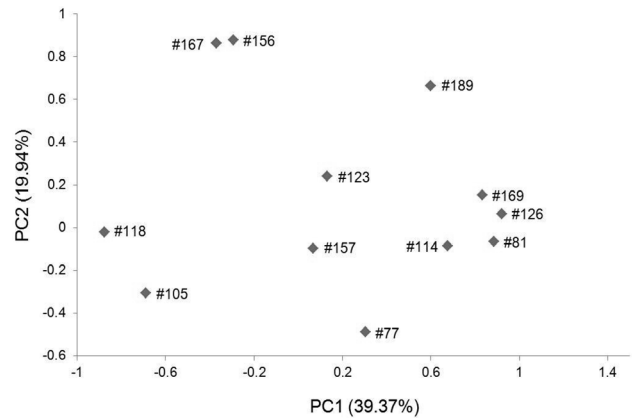


Fig. 4. Factor loading plot of PCA in sediment samples.

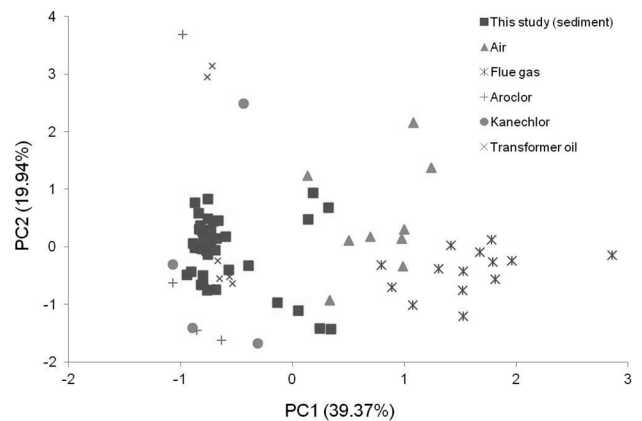


Fig. 5. Factor score plot of PCA in sediment samples.

## 4. 결론

금강 퇴적물 중 PCDD/Fs 및 Co-PCBs의 오염수준 및 농도 분포를 파악하고 발생원을 추정하기 위하여 금강 하천 표층 퇴적물을 중심으로 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 금강 수계를 대상으로 17개 지점을 선정하여 총 52개의 샘플을 분석한 결과 다이옥신 농도 분포는 불검출~194.37(평균 84.52) pg/g-d.w.를 나타내었으며, Co-PCB는 불검출~359.19(평균 114.65) pg/g-d.w.의 범위로 국내의 보고된 농도보다 유사하거나 낮은 수준으로 나타났다.
- 2) 유역별로는 환경기초 시설이 위치해 있는 상류에서 가장 높은 농도를 나타내었으며, 하천 하류 방향으로 갈수록 감소하는 경향을 보였다.
- 3) 다이옥신의 경우 S1과 S3 지점은 서로 유사한 이성체 패턴을 나타내었으며 발생원 해석 결과 소각로와 농약의 영향을 동시에 받은 것으로 나타났다. S1과 S3을 제외한 나머지 지점은 이성체의 대부분이 불검출 되어 발생원의 영향을 추정하기에는 어려움이 있었다.
- 4) Co-PCBs는 모든 퇴적물 시료에서 검출된 이성체 패턴이 PCBs 제품과 유사한 경향을 보였고, 주성분분석을 이용한

통계분석 결과에서도 소각 등의 연소보다는 과거에 제조 사용되었던 PCBs 제품에 의한 영향이 큰 것으로 나타났다.

KSEE

## 참고문헌

- 황성민, 이석형, 박노진, 옥곤, “신규잔류성유기오염물질 헥사클로로헥산의 대기-토양-물-저질에서의 잔류특성,” 한국환경과학회지, **19**(12), 1343-1354(2010).
- W. Wayne Brubaker, and Ronald A. Hites, “Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans: Gas-phase hydroxyl radical reactions and related atmospheric removal,” *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1805-1810(1997).
- Haijun Zhang, Xiaofeng Zhao, Yuwen Ni, Xianbo Lu, Jiping Chen, Fan Su, Liang Zhao, Ning Zhang, and Xueping Zhang, “PCDD/Fs and PCBs in sediments of the Liaohe River, China: Levels, distribution, and possible sources,” *Chemosphere*, **79**, 754-762(2010).
- UNEP chemicals, “Guidelines for the identification of PCBs and materials containing PCBs”(1999).
- Basel Convention, “Preparation of a national environmentally sound management plan for PCBs and PCBs-contaminated equipment”(2003).
- 강희영, 이인석, 허인애, 신원식, 황인성, 김영훈, 허진, 신현상, 김준하, 오정은, “낙동강 하천 및 호소 퇴적물에서의 PAHs, OCPs, Co-PCBs 농도 분포와 발생원 평가,” 대한환경공학회지, **32**(7), 656-664(2010).
- 국립환경과학원, “환경 중 다이옥신 배출 및 오염실태 조사와 발생기전 규명에 관한 연구”(2005).
- 김영호, 오정근, 김종국, 김경수, “하천 퇴적물 중 PCBs 농도분포 및 발생원 해석,” 대한환경공학회지, **32**(11), 995-1000(2010).
- 금강유역 환경청, <http://www.me.go.kr/gg/>
- 국립환경연구원, 내분비계장애물질 측정분석방법(2002).
- 국립환경과학원, 하천 퇴적물 중 POPs 축적도 모니터링 사업(III)(2008).
- Kim, K. S., Hirai, Y., Kato, M., Urano, K. and Masunaga, S., “etailed PCB congener patterns in incinerator flue gas and commercial PCB formulations (Kaneclor),” *Chemosphere*, **55**, 539-553(2004).
- Shin, S. K., Kim, K. S., You, J. C., Song, B. J. and Kim, J. G., “Concentration and congener patterns of polychlorinated biphenyls in industrial and municipal waste incinerator flue gas in Korea,” *J. Hazard. Mater.*, **A133**, 53-59(2006).
- Joanna Stevens, Nicholas J. L. Green, and Kevin C. Jones, “Survey of PCDD/Fs and Non-ortho PCBs in UK sewage sludge,” *Chemosphere*, **44**, 1455-1462(2001).
- Ki-In Choi, and Dong-Hoon Lee, “PCDD/DF in leachates from Korean MSW landfills,” *Chemosphere*, **63**, 1353-1360(2006).
- K. I. Choi, and D. H. Lee, “PCDD/DF in leachates from Korean MSW landfills,” *Chemosphere*, **63**, 1353-1360(2006).
- Narayanan Kannan, Sang Hee Hong, Won Joon Shim, and Un Hyuk Yim, “A congener-specific survey for polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) contamination in Masan Bay, Korea,” *Chemosphere*, **68**, 1613-1622(2007).
- Man Ren, Ping’an Peng, Deyi Chen, Pei Chen, and Xiaoming Li, “Patterns and sources of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in surface sediments from the East River, China,” *J. Hazard. Mater.*, **170**, 473-478(2009).
- H. X. Liu, Q. H. Zhang, Y. W. Wang, Z. W. Cai, and G. B. Jiang, “Occurrence of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans and biphenyls pollution in sediments from the Haihe River and Dagu drainage river in Tianjin City, China,” *Chemosphere*, **68**, 1772-1778(2007).
- Y. Z. Sun, B. Zhang, L. R. Gao, Z. T. Liu, and M. H. Zheng, “Polychlorinated dibenzop-dioxins and dibenzofurans in surface sediments from the estuary area of Yangtze River, People’s Republic of China,” *B. Environ. Contam. Toxicol.*, **75**, 910-914(2005).
- M. H. Zheng, S. G. Chu, G. Y. Sheng, Y. S. Min, Z. C. Bao, and X. B. Xu, “Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in surface sediments from the Pearl River Delta in China,” *B. Environ. Contam. Toxicol.*, **66**, 504-507(2001).
- A. A. El-Kady, M. A. Abdel-Wahhab, B. Henkelmann, M. H. Belal, M. K. S. Morsi, S. M. Galal, and K. W. Schramm, “Polychlorinated biphenyl, polychlorinated dibenzop-dioxin and polychlorinated dibenzofuran residues in sediments and fish of the River Nile in the Cairo region,” *Chemosphere*, **68**, 1660-1668(2007).
- O. Kiguchi, T. Kobayashi, Y.Wada, K. and Saitoh, N. Ogawa, “Polychlorinated dibenzop-dioxins and dibenzofurans in paddy soils and river sediments in Akita, Japan,” *Chemosphere*, **67**, 557-573(2007).
- C. Rappe, R. Andersson, M. Bonner, K. Cooper, H. Fiedler, F. Howell, S. E. Kulp, and C. Lau, “PCDDs and PCDFs in soil and river sediment samples from a rural area in the United States of America,” *Chemosphere*, **34**, 1297-1314(1997).
- Ogura I., Masunaga S., and Nakanishi J., “Congener-specific characterization of PCDDs/PCDFs in atmospheric deposition: comparison of profiles among deposition, source, and environmental sink,” *Chemosphere*, **45**, 173-183(2001).
- Evers, E. H. G., Laane, R. W. P. M., Groeneveld, G. J. J., and Olie, K., “Levels, temporal trends and risk of dioxins and related compounds in the Dutch aquatic environment,” *Org. Compds*, **28**, 117-122(1996).
- Miyabara Y., Hashimoto S., Sagai M, and Morita M., “PCDDs and PCDFs in vehicle exhaust particles in Japan,” *Chemosphere*, **39**, 143-150(1999).
- Shigeki Masunaga, Takumi Takasuga, and Junko Nakanishi, “Dioxin and dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulations,” *Chemosphere*, **44**, 873-885(2001).
- Yoshinori Ikenaka, Heesoo Eun, Eiki Watanabe, Fujio Kumon, and Yuichi Miyabara, “estimation of sources and inflow of dioxins and polycyclic aromatic hydrocarbons from the sediment core of Lake suwa, Japan” *Environ. Pollut.*, **138**, 529-537(2005).
- 박석은, 김경수, 김종국, 공단지역 주변 토양 중 PCBs 농도 분포 및 발생원 추정에 관한 연구, 대한환경공학회지, **29**(5), 521-527(2007).